

Влияние структуры и химического состава оксида олова на газочувствительные свойства композитных нановолокон на основе многостенных углеродных нанотрубок

© Д.В. Соколов, С.Н. Несов, В.В. Болотов

Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: classicsub-zero@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 18 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Сформированы индивидуальные нановолокна на основе многостенных углеродных нанотрубок, покрытых оксидом олова двух составов — аморфный и поликристаллический. Нановолокна с поликристаллическим оксидом олова имеют повышенный газовый отклик к аммиаку и диоксиду азоту в 1.4–2.8 и 2.7–3.8 раза, соответственно, по сравнению с нановолокнами, содержащими аморфный нестехиометрический оксид. Увеличение чувствительности к диоксиду азота объясняется реакцией дополнительного окисления олова из Sn^{2+} до Sn^{4+} .

Ключевые слова: индивидуальные нановолокна, углеродные нанотрубки, оксид олова, газовая чувствительность, химический состав.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56726.5028k

Перспективность исследования свойств многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), покрытых оксидами металлов, обусловлена их потенциальным применением в качестве функциональных элементов для современной наноэлектроники, в частности, газовой сенсорики [1]. Одним из распространенных чувствительных материалов являются оксиды олова (SnO , SnO_2), которые в зависимости от структуры пленок демонстрируют повышенный отклик к газам [2]. Формирование оксида олова на поверхности индивидуальных нанотрубок позволяет увеличить степень миниатюризации итогового нанокompозита с сохранением высокой чувствительности к газам. Устойчивое закрепление оксида на поверхности нанотрубки возможно с помощью модифицирования поверхности МУНТ путем легирования (азотом) или введения радиационных дефектов (например, облучением ионами инертных газов) [2,3]. Следует отметить, что ранее представленные данные по газовой чувствительности металлооксидных композитов получены преимущественно на массивах и сетках из большого количества МУНТ, декорированных оксидом металла, в частности олова [4–7]. В представленной работе исследованы сенсорные свойства наноструктур на основе индивидуальных модифицированных МУНТ, покрытых оксидом олова с различной структурой и химическим составом.

Массивы легированных азотом МУНТ (N-МУНТ) синтезировались методом CVD при пиролизе ацетонитрила в потоке аргона при 800°C . Катализатором роста нанотрубок на подложке SiO_2/Si являлись наночастицы железа, образующиеся из ферроцена. Для этого ферроцен добавлялся к ацетонитрилу в соотношении 1:100. Для модифицирования поверхности нанотрубок исходные массивы N-МУНТ облучались ионами аргона

энергией 15 keV в течение 15 min, суммарная доза составила 10^{16} cm^{-2} . Оксид олова на поверхности облученных N-МУНТ формировался методом магнетронного распыления мишени металлического олова в двух режимах: 1) в атмосфере аргона при давлении 0.1 Pa с мощностью разряда 50 W; 2) в смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ при давлении 0.85 Pa с мощностью разряда 70 W.

Морфология нанокompозитов анализировалась по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6610 LV. Исследование структуры массивов нанокompозитов было выполнено с помощью спектроскопии тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей в центре синхротронного излучения BESSY II.

Индивидуальные нанотрубки и нановолокна оксид олова/N-МУНТ наносились из суспензии синтезированного нанокompозита в дихлорметане на матрицу золотых микроэлектродов центрифугированием. С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) MFP-3D SA (Asylum Research) обнаруживались индивидуальные нановолокна оксид олова/нанотрубки, расположенные между двумя измеряемыми микроэлектродами. Вольтамперные характеристики регистрировались с помощью LCR Meter Agilent E4980A.

Для выявления газовой чувствительности наноструктур, измерения проводились в герметичной ячейке объемом 6 ml в потоке сухого азота (скорость 0.5–1 mL/s). При достижении относительной влажности не менее 5–8% в ячейку вводились следующие газы с концентрацией 500 ppm: CO , NO_2 , NH_3 и H_2S . Продольное сопротивление нановолокон при адсорбции газов измерялось цифровым прибором AM-1038 при напряжениях +0.5 и +1 V. Газовый отклик (S) определялся как

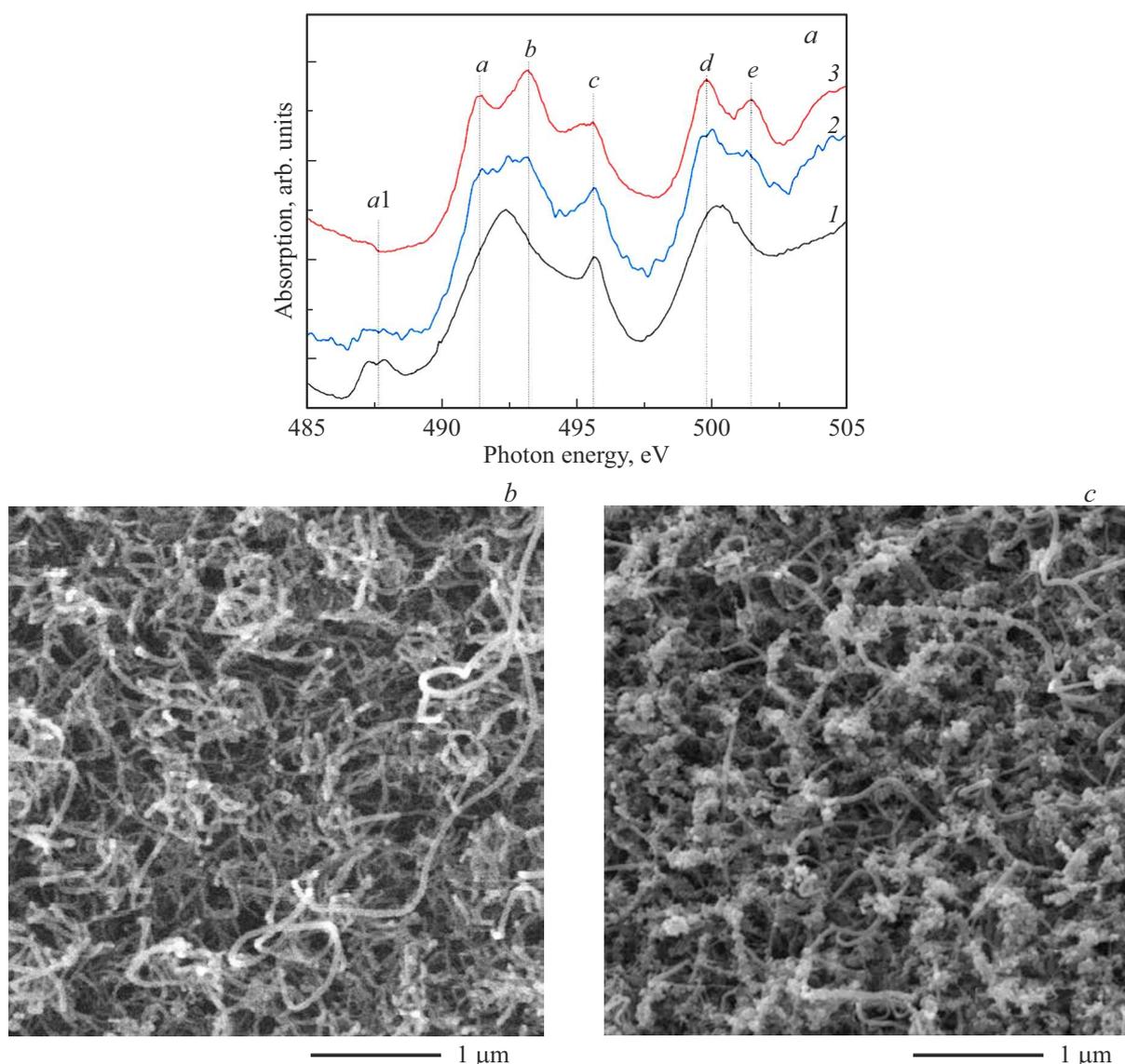


Рис. 1. Спектры тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей образцов (а): 1 — $\text{SnO}_x/\text{N-MUHT}$; 2 — $\text{SnO}/\text{N-MUHT}$; 3 — порошок эталонного SnO ; СЭМ-изображения массивов $\text{SnO}_x/\text{N-MUHT}$ (b) и $\text{SnO}/\text{N-MUHT}$ (c).

относительное изменение сопротивления наноструктур в потоке сухого азота до (R_0) и после (R) экспозиции в анализируемом газе: $S = (R_0 - R)/R_0$. Для каждого газа использовалось по 5–12 образцов трех типов, итоговые значения усреднялись.

Спектры ультра-мягкого рентгеновского поглощения Sn М-края для исследуемых композитов значительно различаются (рис. 1, кривые 1 и 2). Спектр композита, сформированного с использованием реакционного газа (рис. 1, кривая 2), имеет характерные спектральные особенности тонкой структуры M_5 - и M_4 -краев поглощения (обозначены как a, b, c и d, e , соответственно), присутствующие в спектре эталонного порошка SnO с естественным оксидом (рис. 1, кривая 3). Это указывает на поликристаллическое строение оксида олова с хими-

ческим составом, близким к стехиометрическому SnO в данном композите ($\text{SnO}/\text{N-MUHT}$).

Однако наличие спектральной особенности в области низких энергий фотонов (a_1), связанной с наличием кислородных вакансий [8], а также более размытая тонкая структура спектра поглощения, по сравнению со спектром эталона, указывает на дефектность монооксида олова в композите $\text{SnO}/\text{N-MUHT}$ (рис. 1, кривые 2 и 3).

Спектр композита, сформированного без использования реакционного газа (рис. 1, кривая 1), не обладает тонкой структурой, характерной для кристаллических оксидов олова. Спектральная особенность a_1 имеет высокую относительную интенсивность, что указывает на значительный дефицит кислорода в составе металлоксидных слоев, покрывающих МУНТ ($\text{SnO}_x/\text{N-MUHT}$, где $x = 1-2$) [8].

Кроме того, два типа нанокомпозитов имеют различную морфологию — в $\text{SnO}_x/\text{N-МУНТ}$ оксид покрывает нанотрубки сплошным слоем (рис. 1, *b*), в $\text{SnO}/\text{N-МУНТ}$ наблюдаются поликристаллические конгломераты оксида (рис. 1, *c*).

Согласно АСМ-изображениям, наноструктуры представляли собой индивидуальные нановолокна (рис. 2, *a*, вставка) или пучки из 2–4 нановолокон. Средние диаметры индивидуальных нанотрубок и композитных нановолокон составили 22–35 и 41–55 нм, соответственно, что подтверждает наличие слоя оксида на поверхности N-МУНТ. Концы нановолокон имеют достаточно устойчивый контакт с электродами и не сдвигаются при АСМ-сканировании и газочувствительных измерений.

Во всех случаях ВАХ полученных наноструктур имели симметричный вид со слабой нелинейностью (рис. 2, *a*), что свидетельствует о туннельном переносе носителей заряда через барьеры переходов „оксид олова/нанотрубка/золото“.

Динамика изменения сопротивления при экспозиции в газах имеет классическую экспоненциальную зависимость (рис. 2, *b*). Для всех образцов времена отклика и восстановления составляли ~ 10 и 30 с, соответственно. Так как для нанотрубок и полупроводниковых оксидов молекулы NH_3 (NO_2) проявляют восстановительные (окислительные) свойства, то адсорбция соответствующего газа должна приводить к уменьшению (увеличению) сопротивления проводника *p*-типа. Это подтверждает, что в нанотрубках и композитных нановолокнах основными носителями заряда являются дырки.

Адсорбция молекул CO на всех образцах практически одинакова (не превышает $\sim 2\%$) и в дальнейшем не рассматривается. Абсолютные значения газового отклика $\text{SnO}_x/\text{N-МУНТ}$ и $\text{SnO}/\text{N-МУНТ}$ к NH_3 и NO_2 больше относительно исходных нанотрубок в 1.0–1.3 и 2.2–8.2 раза, соответственно (табл. 1). По сравнению с $\text{SnO}_x/\text{N-МУНТ}$ газовый отклик в нановолокнах $\text{SnO}/\text{N-МУНТ}$ к H_2S в 2.5–7.8 раза меньше, а к NH_3 в 1.4–2.8 раза больше. При этом экспозиция в NO_2 дает в 2.7–3.8 раза больший отклик $\text{SnO}/\text{N-МУНТ}$, чем для $\text{SnO}_x/\text{N-МУНТ}$.

Было обнаружено, что воздействие восстановительного газа H_2S на облученные N-МУНТ, обладающие *p*-типом проводимости [9], демонстрирует уменьшение сопротивления, в отличие от композитных нановолокон. Для объяснения отличия в чувствительности и селективности к газам нанотрубок и композитных нановолокон, необходимо рассмотреть зонную диаграмму согласно литературным данным по их энергетическим характеристикам (табл. 2). Как видно, значения работы выхода электрона ϕ в облученных N-МУНТ и SnO_x практически равны и слабо отличаются от золота. Энергия сродства к электрону χ для МУНТ и SnO_x критично зависит от степени их дефектности, и в литературе представлена преимущественно для материалов *n*-типа проводимости. Экспериментальные исследования показывают отсутствие запрещенной зоны E_g для МУНТ,

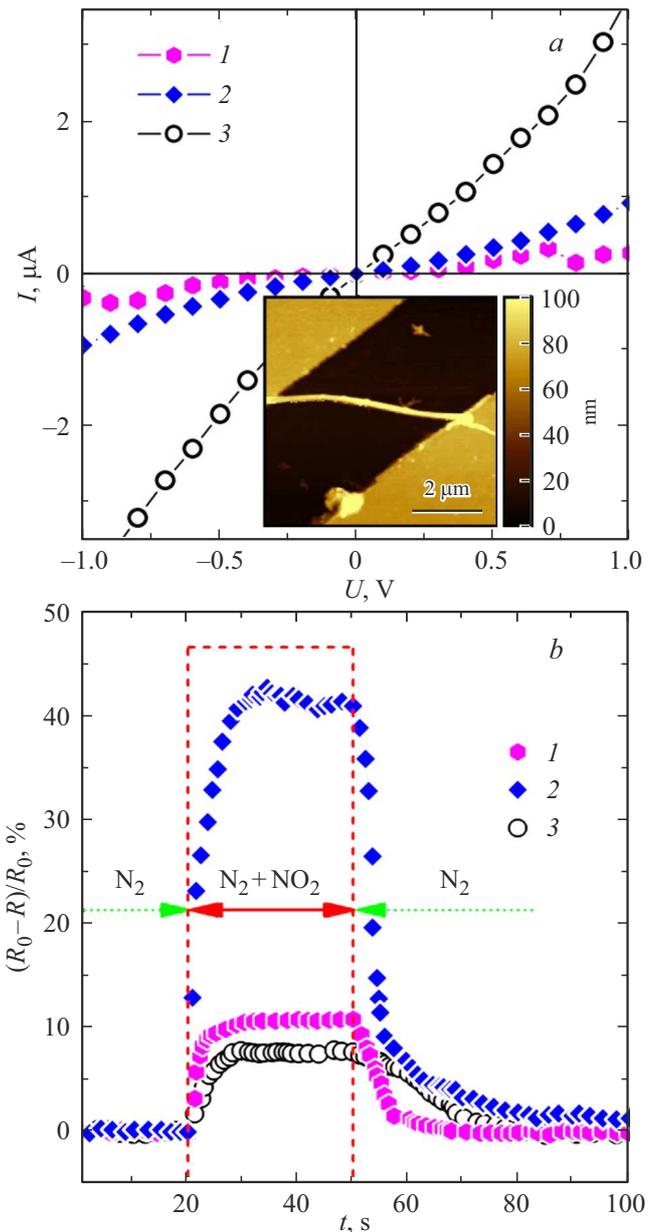


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики со вставкой АСМ-изображения индивидуального нановолокна $\text{SnO}_x/\text{N-МУНТ}$ (*a*) и динамика изменения газового отклика к 500 ppm NO_2 (*b*): 1 — $\text{SnO}_x/\text{N-МУНТ}$; 2 — $\text{SnO}/\text{N-МУНТ}$; 3 — облученная N-МУНТ.

но теоретически значения E_g могут быть определены только во внешнем слое нанотрубки [10].

Согласно выбранным параметрам зонной структуры используемых материалов, для всех трех случаев на границе золотого электрода в полупроводниках формируется контактный слой с повышенной проводимостью (рис. 3). Следовательно, нелинейность ВАХ может быть обусловлена наличием тонкого слоя адсорбата, образующего промежуточный энергетический барьер. Для N-МУНТ/Au и SnO_x/Au характер изгиба зон практи-

Таблица 1. Средние значения и разбросы продольного сопротивления и газового отклика для индивидуальных нанотрубок и композитных нановолокон

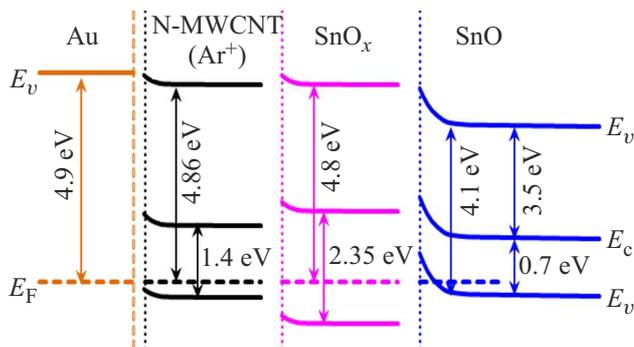
Образец	R_0 , МΩ	S, %			
		NH ₃	NO ₂	H ₂ S	CO
Облученные N-МУНТ	0.1–0.8	-6.6 ± 1.8	8.1 ± 2.1	7.1 ± 4.7	-1.4 ± 0.3
SnO _x /N-МУНТ	4.0–12.0	-7.4 ± 0.2	10.6 ± 2.3	-8.9 ± 2.1	-0.6 ± 0.3
SnO/N-МУНТ	0.4–2.3	-16.3 ± 5.4	37.5 ± 11.4	-3.5 ± 2.2	-0.5 ± 0.2

Таблица 2. Энергетические параметры зонной структуры

Компонент	φ , eV	χ , eV	E_g , eV
Облученные N-МУНТ	4.86 [9]	–	1.40 [10]
SnO _x	4.80 [11]	–	2.35 [11]
SnO	4.10 [12]	3.50 [13]	0.70 [13]
Au	4.90 [14]	–	–

чески одинаков, как и абсолютные значения отклика (табл. 1). Адсорбция H₂S на N-МУНТ может привести к изгибу зоны проводимости ближе к уровню Ферми и смены типа основных носителей заряда. При дальнейшем воздействии газа нанотрубки ведут себя как полупроводник *n*-типа, в результате чего сопротивление уменьшается.

Наибольший изгиб зон происходит в гетеропереходе SnO/Au, в котором параметры туннельного барьера будут значительно отражать изменение сопротивления нановолокна в атмосфере газов. Дополнительным вкладом в увеличение чувствительности служат потенциальные барьеры между кристаллитами SnO, которые вносят вклад в итоговое сопротивление поликристалла [15]. Наибольший отклик SnO/N-МУНТ к NO₂ может быть связан с окислением олова: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{NO}_2 = \text{Sn}^{4+} + 2\text{NO}_2^-$. Это приводит к значительному росту сопротивления нановолокон, так как

**Рис. 3.** Изгибы энергетических уровней в различного типа нановолокнах на границе с золотым электродом.

среднее сопротивление SnO_x/N-МУНТ в 2–4 раза больше относительно SnO/N-МУНТ (табл. 1). Аналогично уменьшенный отклик к H₂S для SnO/N-МУНТ может определяться реакцией восстановления олова, которая протекает преимущественно в SnO_x.

Таким образом, использование в реакционной смеси кислорода позволяет получить поликристаллическую форму оксида олова (II) на поверхности нанотрубок. Без добавления кислорода формируется нестехиометрический SnO_x (SnO/SnO₂). Покрытие N-МУНТ поликристаллическим оксидом олова (II) увеличивает отклик к NH₃ и NO₂ в 2.5–4.0 и 3.1–8.2 раза, соответственно. Наибольший отклик индивидуальных нановолокон SnO/N-МУНТ к NO₂ может быть связан с окислением олова до более высокоомного Sn(IV). Размеры полученных нановолокон позволяют их использовать в качестве селективного элемента к NO₂ в газовых наносенсорах.

Благодарности

Авторы выражают благодарность К.Е. Ивлеву за помощь в получении СЭМ-изображений.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (номер госрегистрации 121021600004-7).

Исследование выполнено на оборудовании Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Dariyal, S. Sharma, G.S. Chauhan, B.P. Singh, S.R. Dhakate. *Nanoscale Adv.* **3**, 6514 (2021).
- [2] А.В. Ситников, О.В. Жилова, И.В. Бабкина, В.А. Макагонов, Ю.Е. Калинин, О.И. Ремизова. *ФТП* **52**, 9, 995 (2018).
- [3] J.A. Lee, W.J. Lee, J. Lim, S.O. Kim. *Nanomaterials* **11**, 1882 (2021).

- [4] S.N. Nesov, P.M. Korusenko, V.A. Sachkov, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, *J. Phys. Chem. Solids* **169**, 110831 (2022).
- [5] Z.N. Adamyany, A.G. Sayunts, E.A. Khachaturyan, V.M. Arou-tiounian, *S. Florida J. Develop.* **2**, 1, 1066 (2021).
- [6] Q.T.M. Nguyet, N.V. Duy, C.M. Hung, N.D. Hoa, N.V. Hieu. *App. Phys. Lett.* **112**, 15, 153110 (2018).
- [7] P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta. *Sens. Actuators B* **248**, 980 (2017).
- [8] M.D. Manyakin, S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, O.A. Chu-venkova, E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, E.V. Parinova, V. Sivakov, S.Y. Turishchev. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **99**, 28 (2019).
- [9] N.A. Davletkildееv, D.V. Sokolov, E.Yu. Mosur, V.V. Bolotov. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **699**, 012010 (2019).
- [10] N.G. Bobenko, V.V. Bolotov, V.E. Egorushkin, P.M. Ko-rusenko, N.V. Melnikova, S.N. Nesov, A.N. Ponomarev, S.N. Povoroznyuk. *Carbon* **153**, 40 (2019).
- [11] L. Grządziel, M. Krzywiecki, A. Sz wajca, A. Sarfraz, G. Genchev, A. Erbe. *J. Phys. D* **51**, 31, 315301 (2018).
- [12] S. Ullah, G. Wan, C. Kouzios, C. Woodgate, M. Cattelan, N. Fox. *Appl. Surf. Sci.* **559**, 149962 (2021).
- [13] J. Wang, N. Umezawa, H. Hosono. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1, 1501190 (2016).
- [14] D.V. Sokolov, V.V. Bolotov, Y.A. Stenkin, K.E. Ivlev. *AIP Conf. Proc.* **2412**, 040006 (2021).
- [15] Y. Kong, Y. Li, X. Cui, L. Su, D. Ma, T. Lai, L. Yao, X. Xiao, Y. Wang, *Nano Mater. Sci.*, **4**, 4, 339 (2021).

Редактор К.В. Емцев